

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 6 月 30 日 (30.06.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/059001 A1

(51) 国際特許分類⁷: **C08G 59/50**

〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社 総合研究所内 Shiga (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/018975

(22) 国際出願日: 2004 年 12 月 14 日 (14.12.2004)

(74) 代理人: 高島 一 (TAKASHIMA, Hajime); 〒5410044 大阪府大阪市中央区伏見町四丁目 1 番 1 号 明治安田生命大阪御堂筋ビル Osaka (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2003-418789
2003 年 12 月 16 日 (16.12.2003) JP

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋紡績株式会社 (TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目 2 番 8 号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 吉田 武史 (YOSHIDA, Takefumi) [JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社 総合研究所内 Shiga (JP). 堤 正幸 (TSUTSUMI, Masayuki) [JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社 総合研究所内 Shiga (JP). 前田 郷司 (MAEDA, Satoshi) [JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社 総合研究所内 Shiga (JP). 河原 恵造 (KAWAHARA, Keizo) [JP/JP];

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CURABLE COMPOSITION

(54) 発明の名称: 硬化型組成物

(57) Abstract: A curable resin composition which forms a continuous phase and a dispersoid at ordinary temperature, characterized in that the continuous phase is liquid at ordinary temperature and comprises (a) an epoxy compound having two or more epoxy groups per molecule and that the dispersoid comprises (b) a compound which is present as solid particles in the continuous phase at ordinary temperature and has two or more amino groups per molecule (preferably an aromatic amine compound having a benzoxazole structure). The composition is a curable epoxy composition of the one-pack type having excellent storage stability and giving a cured article with satisfactory material properties.

(57) 要約: 常温において連続相と分散質を形成する硬化型樹脂組成物において、連続相が、常温で液状であり、かつ (a) 分子内に 2 個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物を含み、分散質が、(b) 常温で連続相に固体粒子として存在し、かつ分子内に 2 個以上のアミノ基を有する化合物 (好ましくは、ベンゾオキサゾール構造を有する芳香族アミン化合物) を含むことを特徴とする硬化型組成物。本発明により、保存安定性に優れ、かつ良好な硬化物物性を有するエポキシ系の一液型硬化性組成物が提供される。



WO 2005/059001 A1

明細書

硬化型組成物

技術分野

本発明は、接着剤、塗料、コーティング材、インク、ペイント、成型用樹脂等に用いられる硬化型の組成物に関し、さらに詳しくは一液型で常温保存可能なエポキシ系の硬化型組成物に関する。

背景技術

従来、エポキシ系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリサルファイド系樹脂等多種類の樹脂が、接着剤、建築材、スポーツ用品等に使用されている。しかしそのほとんどの製品は、使用直前に樹脂、硬化剤及び硬化促進剤を混合して使用する二液型であり、保存安定性に優れている反面、使用時に混合比を誤ると硬化せず、また、用時調製のためハンドリング性が劣り製造コストが高くなるなど幾多の弊害を持っており、その使用時に樹脂と硬化剤、硬化促進剤との混合工程を省略するための一液型の製品の要求が高まっている。一液型にするために、例えばエポキシ系樹脂では潜在性硬化剤と言われるジシアンジアミド、ヒドラジット化合物、三弗化硼素化合物、アルキル尿素化合物等が使用され、イミダゾール化合物、ホスフィン化合物等の硬化促進剤と併用される場合が多い。しかしながら、この様な一液型硬化性組成物は、長期保存安定性において粘度上昇という問題点があり、また保存性を向上させると、硬化時に高温加熱を必要とするなど実用上問題が残っている。

一方、マイクロカプセル化の技術を応用して、一液型にする検討も行われており、例えば界面重合法を応用して、アミン系硬化剤のマイクロカプセル化物を調製し、これを一液型ウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂などの硬化剤として応用する試みがなされている（特公昭54-31468号公報参照）。

この他、硬化剤をマイクロカプセル化する方法については、コロイド状微粒子を電解質を用いて凝集させて得られたカプセル膜で硬化促進剤を被覆したマイクロカプセル型硬化促進剤を用いる手法（特開平6-25470号公報参照）、少なくとも硬化剤と1種以上のシクロデキストリン化合物とを含有することを特徴

とする潜在型硬化剤を用いる方法（特開平 9－3 1 1 6 2 号公報参照）などが提案されている。

これらカプセル化硬化剤は、常温付近のカプセルの安定性が悪く一液型樹脂とした場合の粘度増加を招く、カプセル破壊時の反応性が悪く硬化に長時間または
5 高温を必要とするといったような問題点があり実用化が遅れている。

かかる問題を解決すべく、エポキシ化合物の固体／液体状態変化を利用した方法が提案されている（特開平 8－2 6 9 1 6 7 号公報参照）。たとえば、融点 5
0～1 5 0℃の結晶性エポキシ樹脂、フェノール樹脂硬化剤、硬化促進剤及び無
機充填材を必須成分とし、かつ全組成物中に該無機充填材を 7 5～9 3 重量%含
10 む半導体封止用エポキシ樹脂組成物に関する提案がある。

すなわち、エポキシ樹脂の結晶融点以下で配合し、硬化させる際には結晶融点
以上に加熱し、融解したエポキシ樹脂と硬化剤とを反応せしめる設計である。し
かしながら、かかる手法では、エポキシ樹脂が融解したとたんに激しく反応が始
まり、特に結晶粒の界面近傍にて急激な反応が生じるために局所発熱が生じ、硬
15 化反応に斑が生じ、均質な硬化物を得ることが出来ない。

発明の開示

本発明の目的は、保存安定性に優れ、かつ良好な硬化物物性を有するエポキシ
系の一液型硬化性組成物を提供することにある。

本発明者らは、前記したような問題点を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本
20 発明を完成するに至った。すなわち本発明は、以下の通りである。

（１）常温において連続相と分散質を形成する硬化型組成物において、
連続相が、常温で液状であり、かつ（a）分子内に 2 個以上のエポキシ基を有す
る化合物を含み、
分散質が、（b）常温で連続相に固体粒子として存在し、かつ分子内に 2 個以上
25 のアミノ基を有する化合物を含むことを特徴とする硬化型組成物。

（２）前記分子内に 2 個以上のアミノ基を有する化合物が、ベンゾオキサゾール
構造を有する芳香族アミン化合物であることを特徴とする、上記（１）記載の硬
化型組成物。

(3) 前記分子内に 2 個以上のエポキシ基を有する化合物が常温で液状であることを特徴とする、上記 (1) または (2) 記載の硬化型組成物。

(4) 前記連続相が、沸点が 200℃以下の有機溶剤を含むことを特徴とする上記 (1) ~ (3) のいずれかに記載の硬化型組成物。

5 (5) 前記固体粒子の体積平均粒子径が、0.05~50 μmであることを特徴とする上記 (1) ~ (4) のいずれかに記載の硬化型組成物。

本発明はエポキシ化合物を連続相に、硬化剤である多価アミン化合物を固体微粒子状の分散質として含む硬化型組成物である。硬化剤は、分散質として連続相であるエポキシ化合物とは分離された状態で存在するため、少なくとも常温では
10 両者は相溶せず、硬化反応は生じ得ず、一液性にして、良好なる保存安定性が保たれる。しかしながら、加熱され、硬化剤が、連続相に溶解しはじめると徐々に反応が生じ、硬化物が形成される。

従来より結晶性エポキシ樹脂を使用する形で提案されていた、化合物の固体／液体の相変化を用いる場合には、温度が高められた活性な状態で融点に達したエ
15 ポキシ化合物と硬化剤とが突然に接触することになるため激しい反応が生じ、結果として硬化物に斑が生じてしまう。本発明に示すように融解を通じて両者が接触する場合には反応は比較的緩やかに生じ、エポキシ化合物と硬化剤との混合が比較的均質であり硬化物の構造も均質になり、結果として、良好な硬化物物性を得ることが出来る。

20 発明の詳細な説明

本発明の硬化型組成物は、常温において、(a) 分子内に 2 個以上のエポキシ基を有する化合物 (以下、エポキシ化合物 (a) と略することがある。) を含有する、常温で液状である連続相と、硬化剤として、(b) 常温で連続相に固体粒子として存在し、かつ分子内に 2 個以上のアミノ基を有する化合物 (以下、ア
25 ミン化合物 (b) と略することがある。) を含有する分散質を形成する。かかる構成により、少なくとも常温でエポキシ化合物 (a) とアミン化合物 (b) とは相溶しないため、硬化反応は生じず、良好なる保存安定性が保たれる。本発明において常温とは、環境中における周辺温度を意味し、通常は約 -20~50℃の範

囲を意味する。

本発明におけるエポキシ化合物（a）としては、一分子中にエポキシ基を二つ以上持つ化合物を用いることが出来る。かかる化合物として、グリシジルエーテル系のエポキシ化合物、例えば、ビスフェノールAのグリシジルエーテル、ビスフェノールFのグリシジルエーテル、ビスフェノールSのグリシジルエーテル、レゾルシンのグリシジルエーテル、グリセリンのグリシジルエーテル、ポリアルキレンオキサイドのグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールAのグリシジルエーテル及びそれらのオリゴマー、等を例示できる。さらにフェノールノボラックのグリシジルエーテル、クレゾールノボラックのグリシジルエーテル等に代表されるような、フェノール類やナフトール類等とホルマリン類、脂肪族や芳香族アルデヒド類或はケトン類との縮合体のエポキシ化合物、脂環式エポキシ化合物、例えば、アリサイクリックジエポキシアセタール、アリサイクリックジエポキシアジペート、アリサイクリックジエポキシカルボキシレート等が例示される。

その他、グリシジルエステル系のエポキシ化合物、例えば、フタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル等、グリシジルアミン系エポキシ化合物、例えば、N,N-ジグリシジルアニリン、テトラグリシジルアミノジフェニルメタン、複素環式エポキシ化合物、ヒダントイン型エポキシ化合物、トリグリシジルイソシアヌレート等が例示できる。これらエポキシ化合物（a）は単独、あるいは二種以上を組み合わせて用いることができる。

本発明では分子内に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物（a）を用いることが必須であるが、これらの他に、必要に応じて単官能のエポキシ化合物を併用しても良い。

連続相は、常温において液状である。連続相を液状にするために好ましく用いられるエポキシ化合物（a）は、ビスフェノールAのグリシジルエーテル、フェノールノボラックのグリシジルエーテル類等の比較的低分子量の常温で液状であるエポキシ化合物であり、分子量が1000以下、好ましくは800以下、さらに好ましくは600以下、なおさらに好ましくは400以下の分子量のエポキシ

化合物（a）を好ましく用いることができる。なお、エポキシ化合物（a）は単独で液状である必要はなく、例えば、低分子量の液状エポキシ化合物に、比較的高分子量の単独では固体状であるエポキシ化合物を溶解した形で用いても良い。

本発明では連続相を液状とするために、連続相に汎用の低沸点溶剤を配合してもよい。溶剤の併用はエポキシ化合物（a）が固体、ないしは非常に粘度が高い場合に有効である。また、塗料、接着剤用途において、塗膜の厚さを薄くしたい場合などにも好ましく適用できる。使用する有機溶剤としては、沸点が200℃以下の溶剤が好ましく、さらには180℃以下、なおさらには160℃以下の溶剤が好ましい。本発明では硬化物を得ることが最終目的であるため、高沸点溶剤の使用は硬化物物性を損なうため好ましくない。また溶剤の沸点が低すぎると実用性に支障が出るため、沸点が50℃以上の溶剤が好ましく、さらには70℃以上、なおさらには90℃以上の溶剤が好ましい。

より具体的な溶剤としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、トルエン、キシレン、ソルベッソ類、アイソパー類、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロヘキサノール、イソホロン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ブチルセロソルブアセテート、エチルカルビトール、エチルカルビトールアセテート、エチレングリコールモノアセテート、ジメチルホルムアミド、γ-ブチラクトン、n-メチルピロリドン等から溶解性、蒸発速度等を考慮して選択される。溶剤を配合する場合の配合量としては、用いるエポキシ化合物（a）にもよるが、エポキシ化合物（a）100重量部に対して、通常10～1000重量部、好ましくは30～300重量部である。溶剤の使用量が多すぎると硬化型組成物の粘度が低下しすぎ、均質な塗工が困難となるため、好ましくない。

本発明では、硬化剤として、常温にてエポキシ化合物（a）を含む連続相に固体粒子として分散し、かつ分子内に2個以上のアミノ基を有するアミン化合物（b）を使用することが必須である。

アミン化合物（b）の融点は、60～400℃のものが好ましく、100～350℃のものがより好ましい。融点が低すぎる場合は、溶出しやすいため保存安

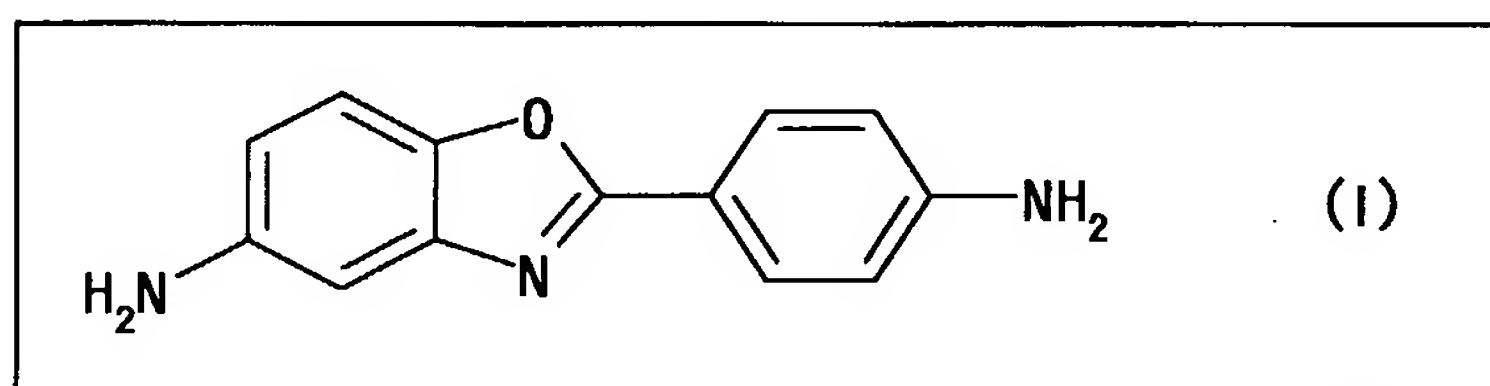
定性が損なわれる虞があり、また高すぎる場合は、硬化する際に高温、長時間が必要になり、操作性が悪くなる。

かかる条件を満たすアミン化合物（b）としては複素環構造を有する芳香族骨格の多価アミン化合物を好ましく例示できる。さらに異節環を含む芳香族骨格の

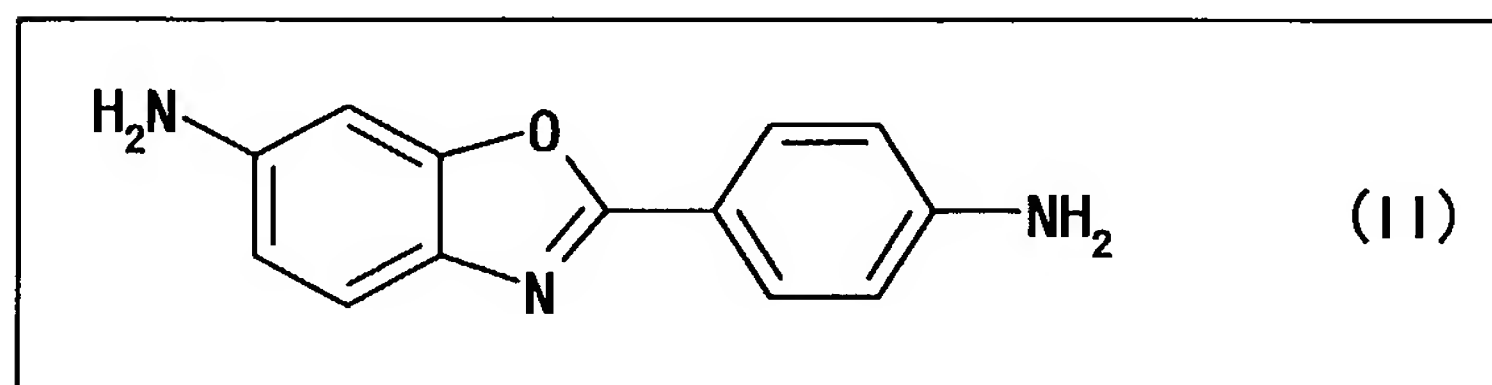
5 多価アミン化合物を好ましく例示できる。

本発明ではアミン化合物（b）として、好ましくは、ベンゾオキサゾール構造を有する芳香族アミン化合物を用いることが出来る。ベンゾオキサゾール構造を有する芳香族アミン化合物としては、具体的には以下の化学式（I）～（XIII）で示される化合物が挙げられる。

10

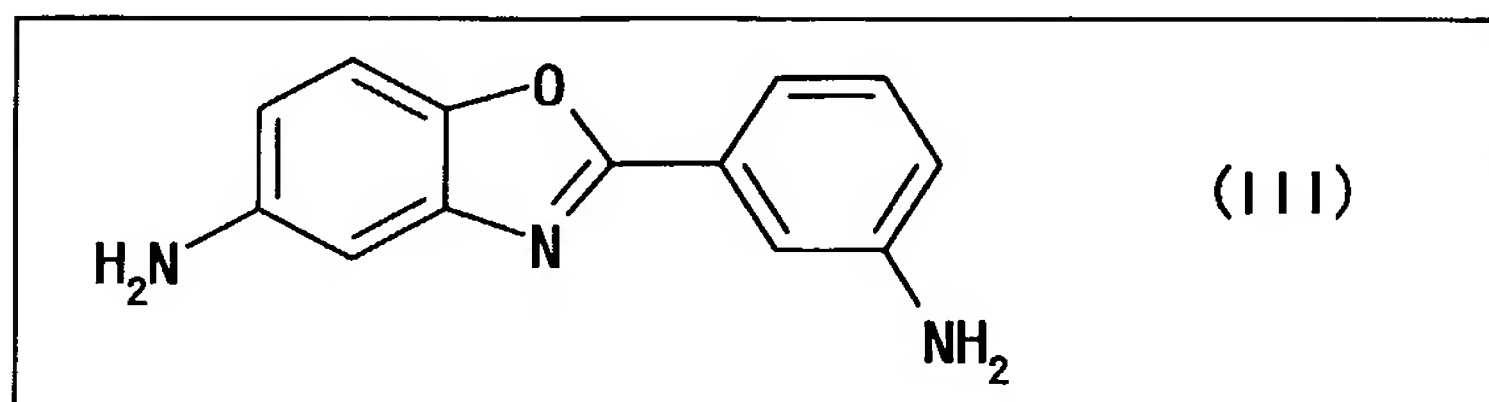


5-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンズオキサゾール

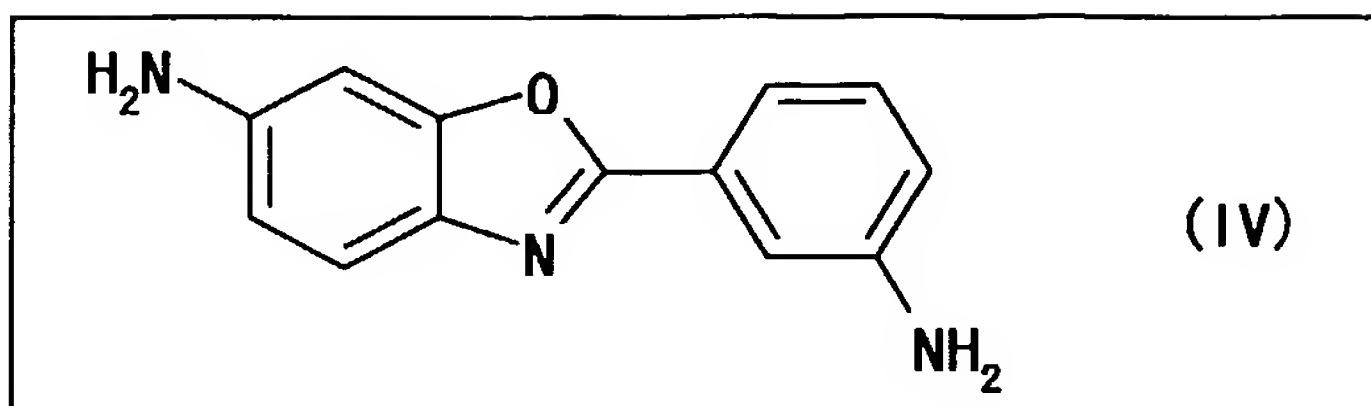


6-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンズオキサゾール

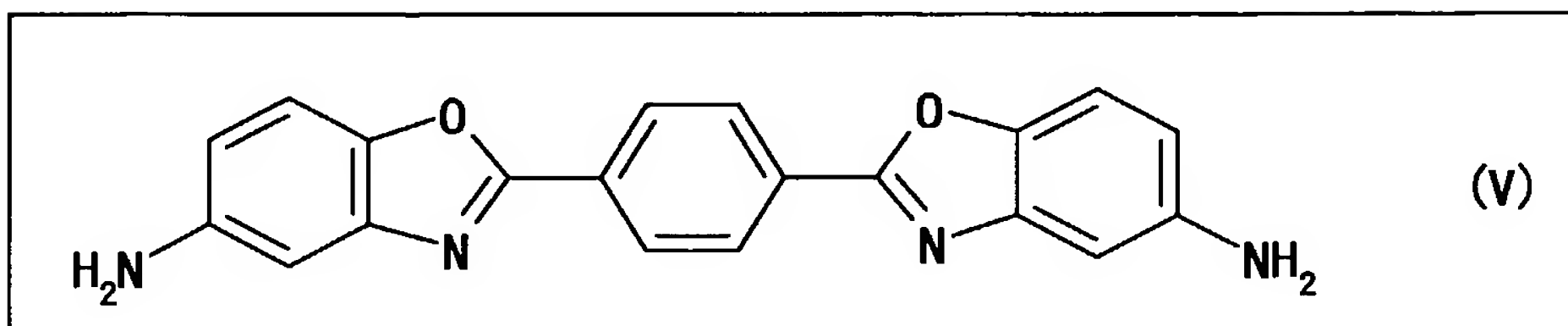
15



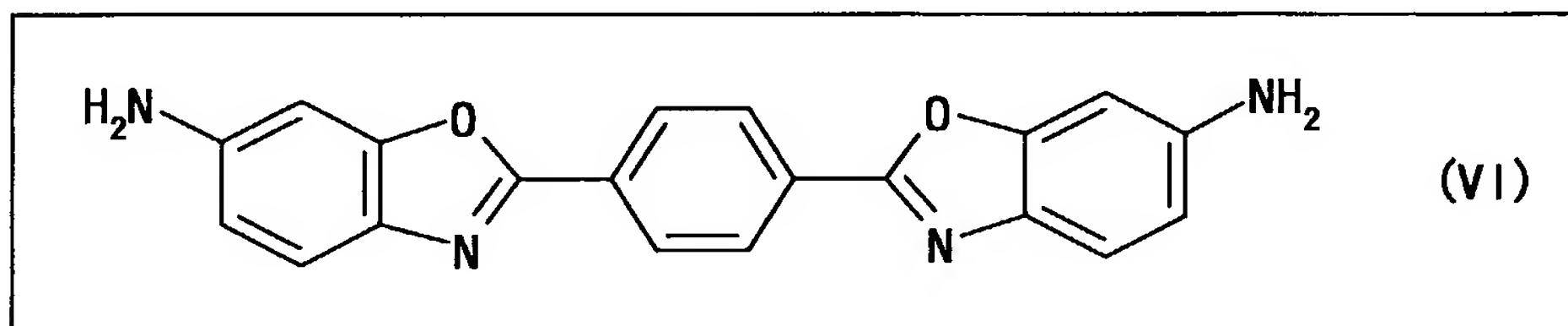
5-アミノ-2-(m-アミノフェニル)ベンズオキサゾール



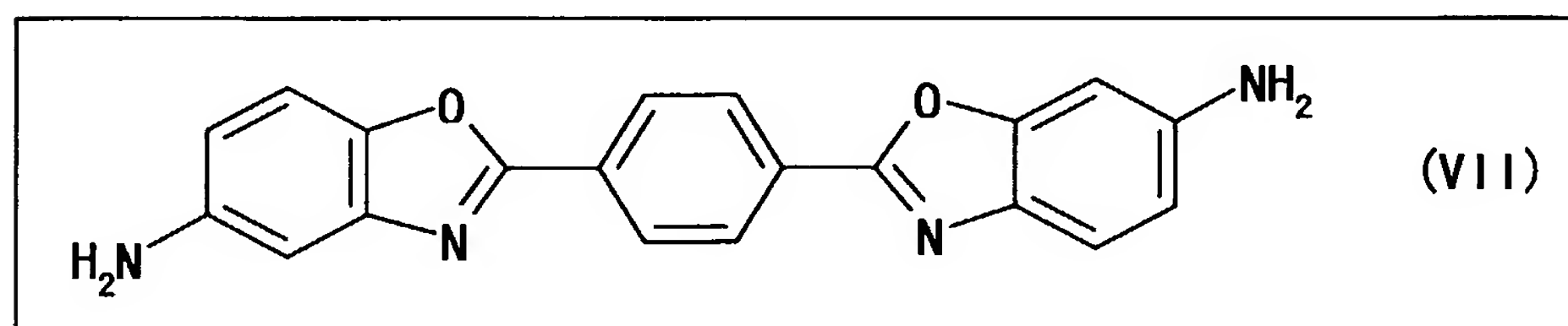
6-アミノ-2-(m-アミノフェニル)ベンズオキサゾール



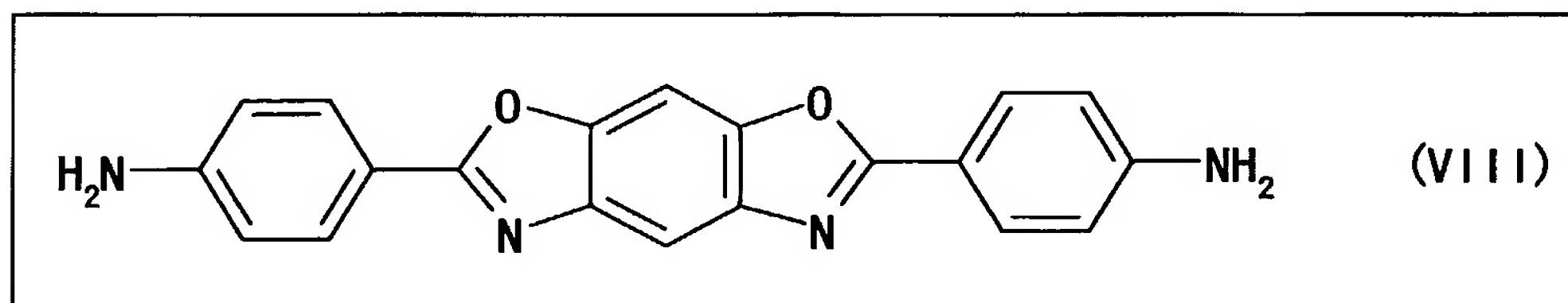
5 2, 2' -p- フェニレンビス(5-アミノベンズオキサゾール)



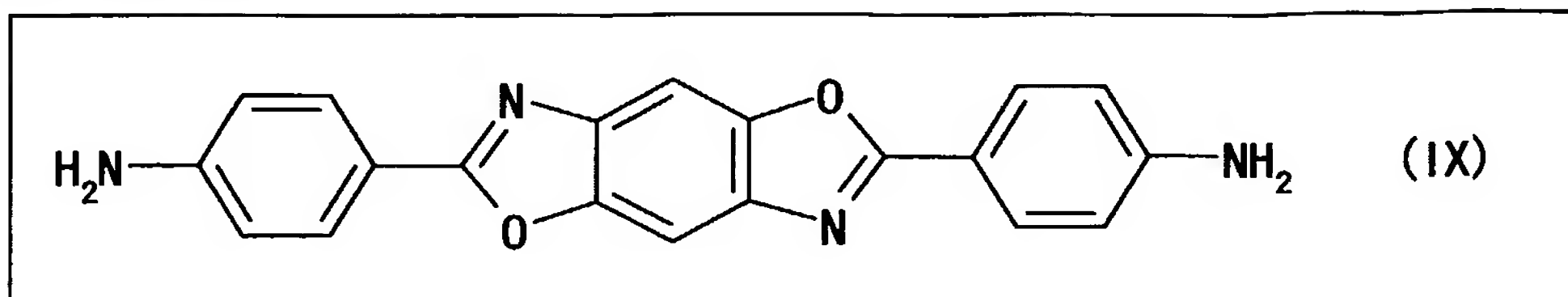
2, 2' -p- フェニレンビス(6-アミノベンズオキサゾール)



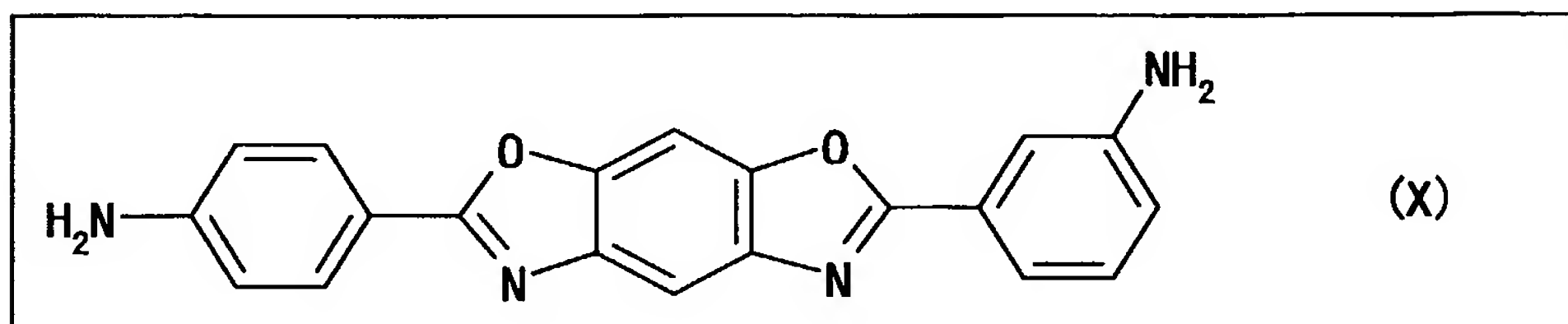
10 1-(5-アミノベンズオキサゾロ)-4-(6-アミノベンズオキサゾロ)ベンゼン



2, 6-(4, 4' -ジアミノジフェニル)ベンゾ[1, 2-d:5, 4-d']ビスオキサゾール

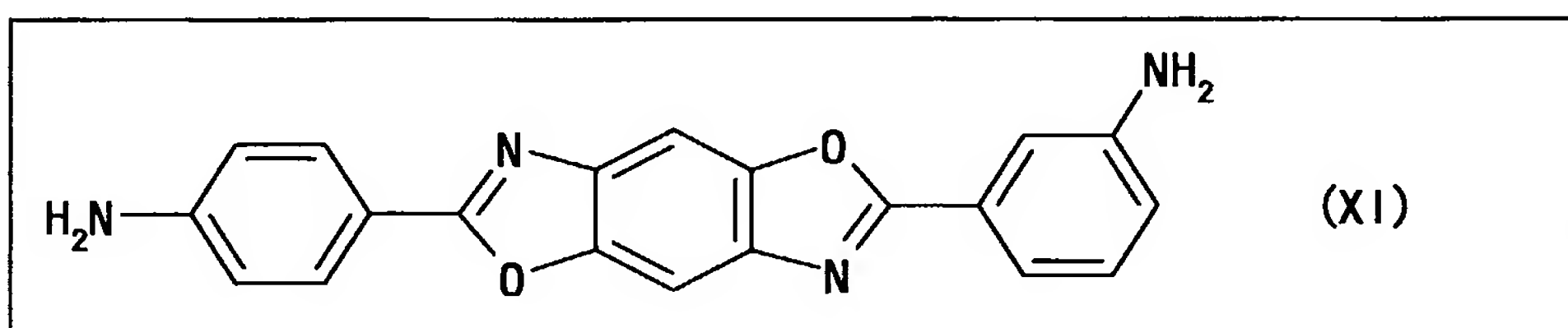


2, 6-(4, 4'-ジアミノジフェニル)ベンゾ[1, 2-d:4, 5-d']ビスオキサゾール

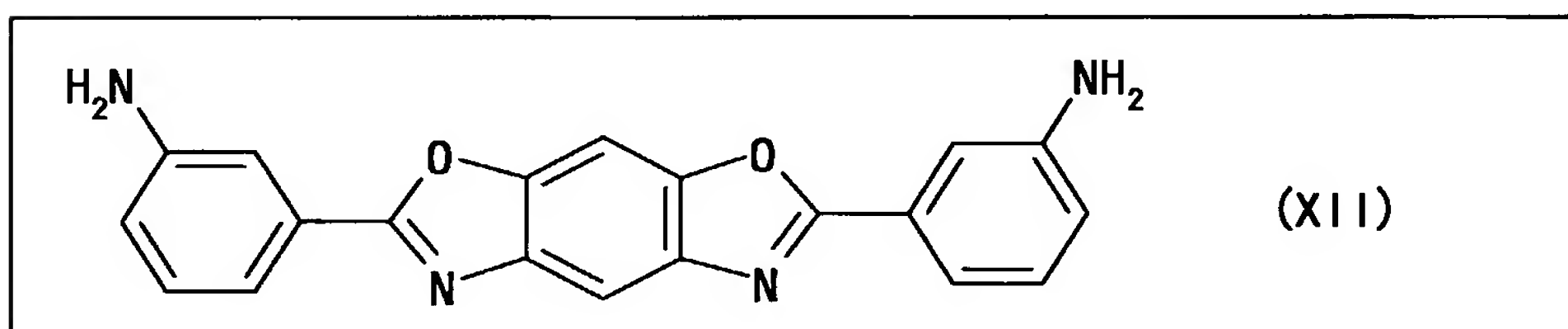


5

2, 6-(3, 4'-ジアミノジフェニル)ベンゾ[1, 2-d:5, 4-d']ビスオキサゾール

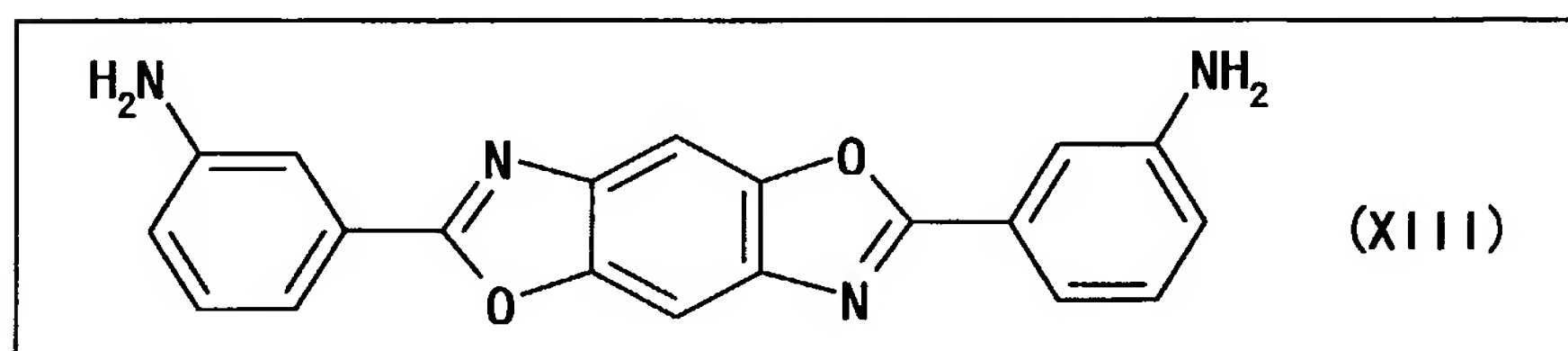


2, 6-(3, 4'-ジアミノジフェニル)ベンゾ[1, 2-d:4, 5-d']ビスオキサゾール



10

2, 6-(3, 3'-ジアミノジフェニル)ベンゾ[1, 2-d:5, 4-d']ビスオキサゾール



2, 6-(3, 3'-ジアミノジフェニル)ベンゾ[1, 2-d:4, 5-d']ビスオキサゾール

15

該アミン化合物 (b) は、単独であっても二種以上を用いることも可能である。
 本発明においては、保存安定性を損なわない範囲、通常は全ジアミンの 30 モル % 以下、好ましくは 15 % モル以下であれば、常温で連続相に溶解するために、

連続相に固体粒子状で存在し得ないアミン化合物、例えば、下記に例示されるベンゾオキサゾール構造を有しないジアミン類の一種または二種以上を併用しても構わない。例えば、かかるジアミン類としては、4, 4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]ケトン、
5 ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルフィド、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、2, 2'-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2'-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、m-フェニレンジアミン、o-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、m-アミノベン
10 ジルアミン、p-アミノベンジルアミン、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホキシド、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジ
アミノジフェニルスルホキシド、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、3,
15 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、ビス
[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、1, 1'-ビス[4-(4-ア
20 アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 1'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、1, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパ
ン、1, 3'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2'-
ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、1, 1'-ビス[4-
25 -(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、1, 3'-ビス[4-(4-アミ
ノフェノキシ)フェニル]ブタン、1, 4'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、2, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、2, 3'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、

2- [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] - 2- [4- (4-アミノフェ
ノキシ) - 3-メチルフェニル] プロパン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェ
ノキシ) - 3-メチルフェニル] プロパン、2- [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] - 2- [4- (4-アミノフェノキシ) - 3, 5-ジメチルフェ
5 ニル] プロパン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) - 3, 5-ジメ
チルフェニル] プロパン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニ
ル] - 1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、1, 4-ビス (3-
アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 3-ビス (3-アミノフェノキシ) ベンゼン、
1, 4-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン、4, 4'-ビス (4-アミノ
10 フェノキシ) ビフェニル、ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] ケト
ン、ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] スルフィド、ビス [4-
(4-アミノフェノキシ) フェニル] スルホキシド、ビス [4- (4-アミノフェ
ノキシ) フェニル] スルホン、ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニ
ル] エーテル、ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] エーテル、1,
15 3-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) ベンゾイル] ベンゼン、1, 3-ビス
[4- (3-アミノフェノキシ) ベンゾイル] ベンゼン、1, 4-ビス [4-
(3-アミノフェノキシ) ベンゾイル] ベンゼン、4, 4'-ビス (3-アミノ
フェノキシ) ベンゾイル] ベンゼン、1, 1-ビス [4- (3-アミノフェノキ
シ) フェニル] プロパン、1, 3-ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニ
20 ル] プロパン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、2, 2-ビス [3-
(3-アミノフェノキシ) フェニル] - 1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオ
ロプロパン、ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] メタン、1, 1-
ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] エタン、1, 2-ビス [4-
(3-アミノフェノキシ) フェニル] エタン、ビス [4- (3-アミノフェノキ
25 シ) フェニル] スルホキシド、4, 4'-ビス [3- (4-アミノフェノキシ)
ベンゾイル] ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス [3- (3-アミノフェノキ
シ) ベンゾイル] ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス [4- (4-アミノ- α ,
 α -ジメチルベンジル) フェノキシ] ベンゾフェノン、4, 4'-ビス [4-

(4-アミノ- α , α -ジメチルベンジル) フェノキシ] ジフェニルスルホン、
 ビス [4- {4- (4-アミノフェノキシ) フェノキシ} フェニル] スルホン、
 1, 4-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェノキシ- α , α -ジメチルベ
 ンジル] ベンゼン、1, 3-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェノキシ-
 5 α , α -ジメチルベンジル] ベンゼン、1, 3-ビス [4- (4-アミノ-6-
 トリフルオロメチルフェノキシ) - α , α -ジメチルベンジル] ベンゼン、1,
 3-ビス [4- (4-アミノ-6-フルオロフェノキシ) - α , α -ジメチルベ
 ンジル] ベンゼン、1, 3-ビス [4- (4-アミノ-6-メチルフェノキシ)
 - α , α -ジメチルベンジル] ベンゼン、1, 3-ビス [4- (4-アミノ-6
 10 -シアノフェノキシ) - α , α -ジメチルベンジル] ベンゼン、3, 3'-ジア
 ミノ-4, 4'-ジフェノキシベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノ-5, 5'
 -ジフェノキシベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノ-4, 5'-ジフェノキシ
 ベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノ-4-フェノキシベンゾフェノン、4,
 4'-ジアミノ-5-フェノキシベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノ-4-フ
 15 エノキシベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノ-5'-フェノキシベンゾフェノ
 ン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジビフェノキシベンゾフェノン、4, 4'
 -ジアミノ-5, 5'-ジビフェノキシベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノ-
 4, 5'-ジビフェノキシベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノ-4-ビフェノ
 キシベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノ-5-ビフェノキシベンゾフェノン、
 20 3, 4'-ジアミノ-4-ビフェノキシベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノ-
 5'-ビフェノキシベンゾフェノン、1, 3-ビス (3-アミノ-4-フェノキシ
 ベンゾイル) ベンゼン、1, 4-ビス (3-アミノ-4-フェノキシベンゾイ
 ル) ベンゼン、1, 3-ビス (4-アミノ-5-フェノキシベンゾイル) ベンゼ
 ン、1, 4-ビス (4-アミノ-5-フェノキシベンゾイル) ベンゼン、1, 3
 25 -ビス (3-アミノ-4-ビフェノキシベンゾイル) ベンゼン、1, 4-ビス
 (3-アミノ-4-ビフェノキシベンゾイル) ベンゼン、1, 3-ビス (4-ア
 ミノ-5-ビフェノキシベンゾイル) ベンゼン、1, 4-ビス (4-アミノ-5
 -ビフェノキシベンゾイル) ベンゼン、2, 6-ビス [4- (4-アミノ- α ,

α -ジメチルベンジル) フェノキシ] ベンゾニトリルおよび上記芳香族ジアミンの芳香環上の水素原子の一部もしくは全てがハロゲン原子、炭素数1～3のアルキル基またはアルコキシ基、シアノ基、またはアルキル基またはアルコキシ基の水素原子の一部もしくは全部がハロゲン原子で置換された炭素数1～3のハロゲ

5 ン化アルキル基またはアルコキシ基で置換された芳香族ジアミン等が挙げられる。

本発明では、アミン化合物 (b)、好ましくはベンゾオキサゾール構造を有する芳香族ジアミン化合物を固体微粒子状に組成物中に分散させて用いる。この場合の体積平均粒子径は、0.05～50 μm であることが好ましく、さらには0.1～15 μm であることが好ましく、なおさらには0.3～7 μm であることが
10 好ましい。体積平均粒子径が所定の範囲を超えると、分散粒子の沈降ないしは浮上による組成物の不均質化が生じ、硬化膜物性に斑が生じる場合がある。また所定範囲よりも小さすぎると、系全体の粘度が著しく上昇し、ハンドリングが困難となる。

本発明において体積平均粒子径とは、レーザー散乱法によって測定される粒度
15 分布から計算される体積平均粒子径を意味する。

具体的には、本発明の硬化型組成物をトルエンにて、100倍 (v/v) に希釈し、レーザー散乱式粒度分布計 (例えば、堀場製作所製、LB-500など) を用いて粒度分布を測定し、媒体の屈折率 (n_m) を用いたトルエンの屈折率 (1.496) とし、分散質の屈折率 (n_p) を1.55として、算出されるも
20 のである。

アミン化合物 (b) の粒度分布はシャープな方が好ましく、具体的には、レーザー散乱法によって測定される標準偏差/平均値 (CV値) は、1.0以下が好ましく、より好ましくは0.7以下、さらに好ましくは0.5以下である。

本発明においてはアミン化合物 (b) は、チョッパーミル、ジェットミル、オ
25 ングミル、アトマイザーなどの乾式粉碎器にて微細化して用いることが出来る。
あるいは、分散時にアトライター、ホモジナイザー、ナノマイザー、等の湿式分散機にて微細分散する事も可能である。さらに硬化物物性を損なわない範囲で公知の分散剤を併用することも出来る。

本発明におけるエポキシ化合物（a）と、アミン化合物（b）との配合比は、エポキシ化合物（a）が有するエポキシ基の総モル量をA（mol）とし、アミン化合物（b）が有するアミノ基の総モル量をB（mol）とした場合、A/Bは好ましくは0.70～1.50であり、さらに好ましくは0.80～1.35であり、なおさらに好ましくは0.90～1.2であり、そのうえさらに好ましくは0.95～1.08である。配合比が所定の範囲を越えると硬化物の物性が著しく低下する。また配合比が所定の範囲に満たないと硬化物物性が損なわれ、かつ、硬化物の吸水性が増加し、耐久性、電気絶縁性が低下する。

本発明では、硬化剤としては、一般に使用されている硬化剤を適量併用しても良い。かかる硬化剤としては、アミン系硬化剤、酸無水物系硬化剤、フェノール系硬化剤等が例示される。具体的には、脂肪族ジアミン類、脂肪族ポリアミン類、芳香環を含む脂肪族ポリアミン類、脂環式及び環状ポリアミン類、芳香族第一アミン類等、脂肪族酸無水物類、脂環式酸無水物類、芳香族酸無水物類、ハロゲン系酸無水物等類、トリスフェノール、フェノールノボラック、クレゾールノボラック等が例示される。これらの硬化剤の併用は保存安定性を損なうことがあるため、その配合量は硬化型組成物全量に対して10重量%以下、好ましくは5重量%以下、なお好ましくは2重量%以下である。

本発明では必要に応じて硬化促進剤を使用しても良い。硬化促進剤としては、1,8-ジアザビシクロ（5,4,0）-ウンデセネ-7（DBU）や、リン系硬化促進剤であるトリブチルホスフィン、トリオクチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリフェニルホスフィン（TPP）、トリベンジルホスフィン、トリトリルホスフィン、p-スチリルホスフィン、トリス（2,6-ジメトキシフェニル）ホスフィン、トリー4-メチルフェニルホスフィン、トリー2-シアノエチルホスフィン等やビス（ジフェニルホスフィノ）メタン、1,2-ビス（ジフェニルホスフィノ）エタン、1,4-（ジフェニルホスフィノ）ブタン、トリフェニルホスフィン-トリフェニルボラン、テトラフェニルホスホニウム・テトラフェニルボレート等や、イミダゾール系硬化促進剤である2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニル-4

ーメチルイミダゾール、1ーベンジルー2ーメチルイミダゾール、2ーエチルイミダゾール、2ーイソプロピルイミダゾール、2ーウンデシルイミダゾール、1ーシアノエチルー2ーメチルイミダゾール、1ーシアノエチルー2ーエチルー4ーメチルイミダゾール、1ーシアノエチルー2ーウンデシルイミダゾール、1ー
5 シアノエチルー2ーイソプロピルイミダゾール、1ーシアノエチルー2ーフェニルイミダゾール等が挙げられるが、これらに限定されず、種々のものが使用できる。これら硬化促進剤は、単独または必要に応じてこれらを混合して用いることもできる。硬化促進剤を配合する場合の配合量としては、使用するエポキシ化合物（a）およびアミン化合物（b）を考慮し、適切な硬化性が得られるように、
10 硬化型組成物全量に対して、0.1～10重量%の配合範囲から適宜選択すればよい。

さらに、本発明では、必要により、本発明の作用効果を損なわない範囲で、色素、無機充填剤、可撓性付与剤、有機充填剤、溶媒、希釈剤、顔料、難燃剤、離型剤、シランカップリング剤、チタンカップリング剤等を配合することができる。

15 本発明の硬化型組成物は、エポキシ化合物（a）を含む連続相中に、分散質相を配合微分散して得られる物である。材料の配合微分散には、サンドミル、アトライター、シェイカー、ディゾルバー、ボールミル、ロールミル等の公知分散手段を用いることができる。

本発明の硬化型組成物は、加熱することによりアミン化合物（b）が連続層に
20 融解、溶出して、硬化反応が進行する。加熱温度は、使用するエポキシ化合物（a）およびアミン化合物（b）にもよるが、通常80～250℃、好ましくは通常100～200℃の範囲で、0.1～6時間で硬化させることができる。加熱温度が高すぎると硬化物が不均一になったり、劣化してしまう場合がある。また、低すぎる場合は硬化物の硬化度が不十分となりやすい。

25 実施例

以下実施例により本発明を詳細に説明する。なお、実施例、比較例中の物性値の評価は以下の方法によった。

（1）体積平均粒子径

硬化型組成物をトルエンにて100倍に希釈し、石英セルに入れ、堀場製作所製レーザー散乱式粒度分布計LB-500により測定した。なお媒体の物性値、屈折率はトルエンの数値を用い、分散質の屈折率は1.55として、算出した。

(2) 保存安定性 (粘度上昇)

- 5 硬化型組成物を50℃、1000時間放置後のゲル分率を測定し、保存安定性を評価した。判断基準は以下のとおりである。

○ : ゲル分率 ≤ 5 %、
△ : 5 % < ゲル分率 ≤ 10 %、
× : 10 % < ゲル分率、

- 10 ゲル分率はN-メチルピロリドンで溶媒とし、硬化物から可溶物を24時間、ソクスレー抽出し、次式に従い求めた。

ゲル分率 (%) = (抽出と乾燥を行った試料の重量) / (抽出前の試料の重量) × 100

(3) 硬化性

- 15 硬化型組成物を150℃、1時間放置後のゲル分率を測定し、硬化性を決定した。判定基準は以下の通りである。

○ : 90 % ≤ ゲル分率、
△ : 80 % ≤ ゲル分率 < 90 %、
× : ゲル分率 < 80 %、

- 20 ゲル分率はN-メチルピロリドンで溶媒とし、硬化物から可溶物を24時間、ソクスレー抽出し、次式に従い求めた。

ゲル分率 (%) = (抽出と乾燥を行った試料の重量) / (抽出前の試料の重量) × 100

(4) 硬化物の鉛筆硬度

- 25 JIS-K5400に従って測定した。

(5) 硬化物の接着性

硬化型組成物をポリイミドフィルムカプトン100H (ポリイミドフィルム、東レデュポン (株) 製) にラミネートし、150℃で2時間加熱硬化後の90度

剥離強度を測定した。

(6) 硬化物の耐水性

硬化型組成物を 100℃の沸水中に浸漬させ 2 時間放置後取出し、硬化物の外観を観察した。処理後外観に変化の無いものは○、クラック又は白化が観測され

5 たものは×として耐水性を評価した。

(実施例 1)

100ml フラスコにエピコート 828 (エポキシ当量 190 g / eq.、ビスフェノール A 型エポキシ化合物、ジャパンエポキシレジン製) 19.0 重量部と 5-アミノ-2-(p-アミノフェニル) ベンズオキサゾール (式 (I) の化合物、アミン当量 113 g / eq.) 11.3 重量部を加え、室温で 5 分間攪拌し、さらに 3 本ロールミルにて分散し、硬化型組成物を調製し、各評価試験に供した。この硬化型組成物を 150℃、2 時間加熱し硬化物を得た。

(実施例 2)

15 エピコート 828 (エポキシ当量 190 g / eq.、ビスフェノール A 型エポキシ化合物、ジャパンエポキシレジン製) 19.0 重量部と、2, 2'-p-フェニレンビス (5-アミノベンズオキサゾール) ベンズオキサゾール (式 (V) の化合物、アミン当量 171 重量部 / eq.) 17.1 重量部を用い、以下、実施例 1 と同様の手順で硬化型組成物を得、同様に評価した。

(実施例 3)

20 エピコート 828 (エポキシ当量 190 g / eq.) 19.0 重量部と 2, 6-(4, 4'-ジアミノジフェニル) ベンゾ [1, 2-d : 4, 5-d'] ビスオキサゾール (式 (IX) の化合物、アミン当量 171 g / eq.) 17.1 重量部を用い、以下、実施例 1 と同様の手順で硬化型組成物を得、同様に評価した。

(実施例 4)

25 EOCN-102S (エポキシ当量 210 g / eq.、クレゾールノボラック型エポキシ化合物、日本化薬 (株) 製) 21.0 重量部、5-アミノ-2-(p-アミノフェニル) ベンズオキサゾール (式 (I) の化合物、アミン当量 113 g / eq.) 11.3 重量部を用い、以下、実施例 1 と同様の手順で硬化型組成

物を得、同様に評価した。

(実施例 5)

エピコート 1001 (0.050 mol、エポキシ当量 475 g/eq、ビスフェノール A 型エポキシ化合物、ジャパンエポキシレジン製) 47.5 重量部を
5 メチルエチルケトン 100 重量部に溶解させ、5-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンズオキサゾール (式 (I) の化合物、アミン当量 113 g/eq.) 11.3 重量部を加え、室温で 5 分間攪拌し、次いで、直径 10 mm のアルミナボールを用いたボールミルにて 3 時間分散させ、硬化型組成物を調製し、
10 各評価試験に供した。この硬化型組成物を所定の基材に塗布し、80℃で 30 分熱風乾燥した後、150℃、2 時間加熱して硬化物を得た。

(実施例 6)

エピコート 1004 (エポキシ当量 925 g/eq.、ビスフェノール A 型エポキシ化合物、ジャパンエポキシレジン製) 92.5 重量部、5-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンズオキサゾール (式 (I) の化合物、アミン当量 113 g/eq.) 11.3 重量部、メチルエチルケトン 200 重量部を用い、以下、実施例 5 と同様の手順で硬化型組成物を調製し、同様に評価した。

(比較例 1)

エピコート 828 (エポキシ当量 190 g/eq.) 19.0 重量部と o-フェニレンジアミン (アミン当量 54 g/eq) 5.4 重量部を用い、以下、実施
20 例 1 と同様の手順で硬化型組成物を調製し、同様に評価した。o-フェニレンジアミンは、室温で 5 分間攪拌することによりエピコート 828 に相溶した。念のために体積平均粒子径を測定したが、測定範囲である 0.05 μm より小さいという結果となり、実質的に固体粒子として存在していないことが裏付けられた。
なお、硬化型組成物の調製直後より粘度上昇が顕著であり、一晩放置した後には
25 容器から取り出すことが出来ない状態であった。

(比較例 2)

エピコート 828 (エポキシ当量 190 g/eq) 19.0 重量部と m-フェニレンジアミン (アミン当量 54 g/eq) 5.4 重量部を用い、以下、実施例

1 と同様の手順で硬化型組成物を調製し、同様に評価した。m-フェニレンジアミンは、室温で5分間攪拌することによりエピコート828に相溶した。念のために体積平均粒子径を測定したが、測定範囲である $0.05\mu\text{m}$ より小さいという結果となり、実質的に固体粒子として存在していないことが裏付けられた。なお比較例1と同様、硬化型組成物の調製直後より粘度上昇が顕著であり、一晩放置した後は容器から取り出すことが出来ない状態であった。

(比較例3)

エピコート828 (エポキシ当量 $190\text{g}/\text{eq}$) 19.0重量部とp-フェニレンジアミン (アミン当量 $54\text{g}/\text{eq}$) 5.4重量部を用い、以下、実施例1と同様の手順で硬化型組成物を調製し、同様に評価した。p-フェニレンジアミンは、室温で5分間攪拌することによりエピコート828に相溶した。念のために体積平均粒子径を測定したが、測定範囲である $0.05\mu\text{m}$ より小さいという結果となり、実質的に固体粒子として存在していないことが裏付けられた。なお比較例1と同様、硬化型組成物の調製直後より粘度上昇が顕著であり、一晩放置した後は容器から取り出すことが出来ない状態であった。

(比較例4)

エピコート828 (エポキシ当量 $190\text{g}/\text{eq}$) 19.0重量部とエチレンジアミン (アミン当量 $30\text{g}/\text{eq}$) 3.0重量部を用い、以下、実施例1と同様の手順で硬化型組成物を調製し、同様に評価した。エチレンジアミンは、室温で5分間攪拌することによりエピコート828に相溶した。混合直後より発熱を伴う硬化反応が生じ、可使時間は数分間のレベルであった。

(比較例5)

エピコート828 (エポキシ当量 $190\text{g}/\text{eq}$) 19.0重量部とジアミノジフェニルエーテル (アミン当量 $166\text{g}/\text{eq}$) 16.6重量部を用い、以下、実施例1と同様の手順で硬化型組成物を調製し、同様に評価した。ジアミノジフェニルエーテルは、室温で5分間攪拌することによりエピコート828に相溶した。念のために体積平均粒子径を測定したが、測定範囲である $0.05\mu\text{m}$ より小さいという結果となり、実質的に固体粒子として存在していないことが裏付け

られた。混合直後より発熱を伴う硬化反応が生じ、可使時間は数分間のレベルであった。

(比較例 6) : マイクロカプセル型硬化促進剤

シリカゾル (スノーテックス O、日産化学 (株) 製、粒子径 10 ~ 20 nm、濃度 20 %) 2000 重量部に、DBU : 1, 8-ジアザビシクロ (5, 4, 0) -ウンデセン-7, 80 重量部を溶解し、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート 8 重量部、ソルビタントリオレート 80 重量部を溶解したクロロホルム 6000 重量部にホモジナイザーを用いて分散し (8000 rpm、30 秒)、W/O 型分散体を調製する。これを攪拌器のついた丸底フラスコに取り、攪拌しながら 20 重量%の塩化カルシウム水溶液 1000 重量部を約 5 分かけて室温で滴下する。そのまま 15 ~ 30 分室温で攪拌を続ける。得られたカプセル粒子のスラリーにメタノールを 1000 ~ 2000 重量部加えて、吸引濾過でカプセル粒子を濾別し乾燥、DBU を内包した、平均粒子径 4.5 μ m のマイクロカプセル型硬化促進剤を得た。

エピコート 828 (エポキシ当量 190 g / eq.) 100 重量部、リカシッド MT-500 (メチルテトラヒドロ無水フタル酸、新日本理化 (株) 製) 91 重量部を混合して、これに得られたマイクロカプセル型硬化促進剤を 1 重量部添加し、均一に混合し、硬化型組成物を得た。以下同様に評価した。

(比較例 7) : 結晶化エポキシ樹脂

4, 4'-グリシジル-3, 5, 3', 5'-テトラメチルビフェニル (エポキシ当量 165 g / eq.) 165 重量部、エチレンジアミン (アミン当量 30 g / eq) 30 重量部、メチルエチルケトン 100 重量部を用い、以下、実施例 5 と同様の手順で硬化型組成物を調製し、同様に評価した。

実施例の評価結果を表 1、比較例の評価結果を表 2 に示す。

実施例 1 ~ 6 では 50 °C においては 1000 時間経過後も、ほとんど反応の進行が無い良好な保存安定性を示すと共に、150 °C においては速やかに硬化し、また硬化物の特性も塗膜形成、接着用途に十分な適性を有する事が示された。

一方、比較例 1 ~ 5 においては 配合直後より硬化反応が進み、50 °C はもと

より、室温でも保存することが困難であることが示された。

比較例 6 のマイクロカプセル型硬化促進剤においては、三本ロールミルの様な高い分散力を持つ分散機においては、適性に乏しいことが明らかになった。比較例 7 の結晶化エポキシにおいても、保存安定性が不足であった。

表 1

組成物	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
エポキシ化合物	エピコート828	エピコート828	エピコート828	EOCN-102S	エピコート1001	エピコート1004
多価アミン化合物	(I)	(V)	(IX)	(I)	(I)	(I)
溶剤	なし	なし	なし	なし	MEK	MEK
体積平均粒子径 μm	0.8	0.9	0.8	0.7	1.8	1.2
保存安定性	○	○	○	○	○	○
硬化性	○	○	○	○	○	○
鉛筆硬度	4H	4H	4H	5H	3H	3H
接着性	7.1	7.4	8.2	7	6.5	6.8
耐水性	○	○	○	○	○	○

表2

組成物	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
エポキシ化合物	エピコート828	エピコート828	エピコート828	エピコート828	エピコート828	エピコート828	結晶化エポキシ
多価アミン化合物	o-フェニレン ジアミン	m-フェニレン ジアミン	p-フェニレン ジアミン	エチレン ジアミン	ジアミノジフェニル エーテル	酸無水物 マイクロカプセル 型硬化促進剤	エチレン ジアミン
溶剤	なし	なし	なし	なし	なし	なし	MEK
体積平均粒子径 μm	(溶解)	(溶解)	(溶解)	(溶解)	(溶解)	10	8
保存安定性	x	x	x	x	x	Δ	Δ
硬化性	○	○	○	○	○	○	○
鉛筆硬度	4H	4H	4H	2H	3H	3H	3H
接着性 N/m	5.2	6.1	5.5	7.1	6.7	4.6	4.8
耐水性	x	x	x	x	x	○	○

産業上の利用可能性

以上、述べてきたように本発明の硬化型組成物は、一液型にて常温にて高い保存安定性を示し、また硬化反応は速やかで、なおかつ硬化物物性に優れ、しかも、基本的には、主剤であるエポキシ化合物と、主剤と等m o lにて反応する硬化剤化合物とからのみ構成されるシンプルな形態が可能である。本発明の硬化型組成物は、接着剤、塗料、コーティング材、インク、ペイント、成型用樹脂等として有用なるものである。

本出願は、日本で出願された特願2003-418789を基礎としており、その内容は本明細書にすべて包含されるものである。

請求の範囲

1. 常温において連続相と分散質を形成する硬化型組成物において、連続相が、常温で液状であり、かつ（a）分子内に2個以上のエポキシ基を有する化合物を含み、
- 5 分散質が、（b）常温で連続相に固体粒子として存在し、かつ分子内に2個以上のアミノ基を有する化合物を含むことを特徴とする硬化型組成物。
2. 前記分子内に2個以上のアミノ基を有する化合物が、ベンゾオキサゾール構造を有する芳香族アミン化合物であることを特徴とする、請求項1記載の硬化型組成物。
- 10 3. 前記分子内に2個以上のエポキシ基を有する化合物が常温で液状であることを特徴とする、請求項1または2記載の硬化型組成物。
4. 前記連続相が、沸点が200℃以下の有機溶剤を含むことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の硬化型組成物。
5. 前記固体粒子の体積平均粒子径が、0.05～50 μm であることを特徴
- 15 とする請求項1～4のいずれかに記載の硬化型組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018975

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08G59/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C08G59/00-59/72

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2004-143424 A (Chanchun Plastics Ltd.), 20 May, 2004 (20.05.04), Full text (Family: none)	1-2, 4-5
P, X	JP 2004-123703 A (Choshun Jinzo Jushisho Kofun Yugen Koshi), 22 April, 2004 (22.04.04), Full text & US 2004/68084 A1	1-2, 4-5
A	JP 2003-246844 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 05 September, 2003 (05.09.03), Full text (Family: none)	1-5



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
03 March, 2005 (03.03.05)

Date of mailing of the international search report
22 March, 2005 (22.03.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018975

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-327882 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 28 November, 2000 (28.11.00), Full text (Family: none)	1-5
A	JP 2003-213086 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 30 July, 2003 (30.07.03), Full text (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
IntCl⁷ C08G59/50

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
IntCl⁷ C08G59/00-59/72

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX	J P 2004-143424 A (チャンチュン プラスティッ クス リミテッド) 2004. 05. 20, 全文 (ファミリーなし)	1-2, 4-5
PX	J P 2004-123703 A (長春人▲造▼樹脂廠股▲分▼有限公司) 2004. 04. 22, 全文&US 2004/68084 A1	1-2, 4-5
A	J P 2003-246844 A (日立化成工業株式会社) 2003. 09. 05, 全文 (ファミリーなし)	1-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03. 03. 2005

国際調査報告の発送日

22.03.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

加賀 直人

4 J

9843

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-327882 A(日立化成工業株式会社) 2000. 11. 28, 全文(ファミリーなし)	1-5
A	JP 2003-213086 A(住友ベークライト株式会社) 2003. 07. 30, 全文(ファミリーなし)	1-5